

УДК 541.64:539.3

## МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ НИЖЕ ЕГО ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2006 г. Л. М. Ярышева\*, Д. А. Панчук\*, С. В. Моисеева\*\*,  
О. В. Лебедева\*\*\*, А. В. Больщакова\*, А. Л. Волынский\*, Н. Ф. Бакеев\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Московский педагогический государственный университет  
119882 Москва, Несвижский пер., 3

\*\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 06.06.2005 г.  
Принята в печать 09.12.2005 г.

Исследован механизм разрушения тонкого металлического покрытия (платина, золото) на поверхности стеклообразного ПЭТФ при его одноосном растяжении. Проанализирована структура поверхностного слоя деформированного полимера и распределение фрагментов разрушения покрытия по размерам. Показано, что процесс фрагментации покрытия осуществляется в узкой зоне, расположенной между недеформированной частью полимера и формирующейся шейкой. В этой зоне можно выделить два этапа разрушения. В начале разрушение покрытия на достаточно крупные фрагменты происходит случайным образом. В области основного ориентационного превращения полимера (в зоне формирования шейки) преобладающим механизмом разрушения покрытия становится деление крупных фрагментов, возникших на первом этапе фрагментации, на две равные части. Наблюдаемый механизм фрагментации носит общий характер и не зависит от природы металла.

### ВВЕДЕНИЕ

Нанесение тонкого слоя металла или полупроводника на поверхность полимерных пленок позволяет получать материалы с новыми цennыми свойствами. В частности, такие пленки могут быть использованы в качестве упаковочных материалов, гибких зеркал, кислородоизолирующих, сенсорных, магнитных и электропроводящих материалов [1–8]. Однако деформирование или термообработка полимерных пленок с жестким поверхностным слоем может сопровождаться разрушением покрытия и нарушением его монолитности. В связи с этим для определения условий эксплуатации подобных материалов необходимо иметь представление о механизме разрушения жестких покрытий на полимерных подложках и

влиянии природы полимера и материала покрытия на этот процесс.

Кроме того, в определенных условиях деформирования полимеров с тонким жестким покрытием помимо разрушения поверхностного слоя на отдельные фрагменты наблюдается образование регулярного микрорельефа, что придает данным материалам другие ценные свойства [9–15]. Например, такие системы способны определенным образом ориентировать молекулы жидких кристаллов, придавая материалам новые оптические свойства [8, 16].

В предыдущих исследованиях [10, 14, 17] были сформулированы общие черты и различия в структуре поверхностного слоя полимеров с тонким жестким металлическим покрытием при вытяжке выше и ниже температуры стеклования полимера  $T_g$ . Достаточно подробно описаны механизмы фрагментации и рельефообразования в поверхностном слое покрытия при вытяжке полимерных подложек, находящихся в каучукопо-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32748 и 03-03085).

E-mail: Yarysh@mail.ru (Ярышева Лариса Михайловна).

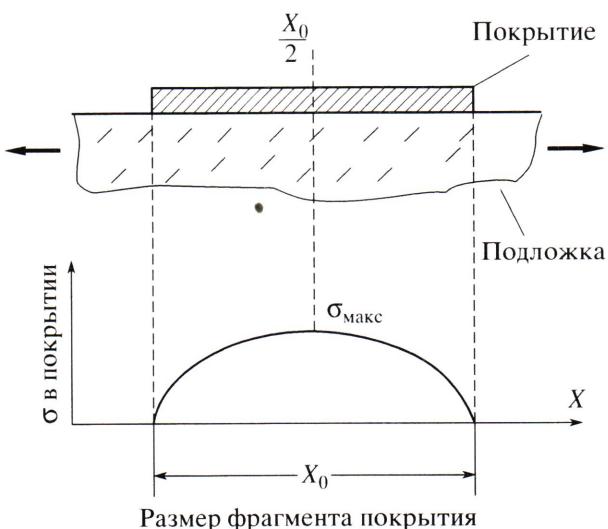
добрном состоянии [9, 10, 14]. Однако механизм фрагментации покрытия при вытяжке полимерных подложек ниже  $T_c$  изучен в меньшей степени. Цель настоящей работы – исследование механизма разрушения тонкого металлического покрытия (платины или золота) в процессе одноосного растяжения аморфного стеклообразного ПЭТФ. Предстояло также ответить на вопрос, существуют ли принципиальные отличия в механизме разрушения покрытия на стеклообразном полимере от изученного ранее случая деформирования полимера с покрытием выше  $T_c$ .

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ с толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 20 мм. Тонкие слои платины или золота наносили на поверхность пленок с помощью напылительной установки “Eiko IB-3”. Толщина слоя металла определялась временем напыления и изменялась от 2.7 до 27 нм. Растяжение пленок со скоростью 0.2 мм/мин осуществляли на динамометре “Instron-1122”. Структуру пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi S-52” и атомно-силового микроскопа “Nanoscope-111a” (“Digital Instruments”, Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования. Численные значения средних размеров фрагментов разрушения покрытия определяли из электронных микрофотографий и атомно-силовых изображений с использованием программы Femtoscan Online.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [18, 19] теоретически рассмотрены возможные механизмы разрушения жесткого покрытия на податливом основании для полимеров, находящихся в каучукоподобном состоянии. В случае однородного деформирования полимера-подложки на начальных этапах разрушения (при малых удлинениях полимера-подложки) решающий вклад во фрагментацию покрытия вносят поверхностные микродефекты, характерные для любого реального твердого тела, которые инициируют разрушение покрытия в местах своей локализации. Такого рода дефекты располагаются в покрытии случайным, хаотическим образом,

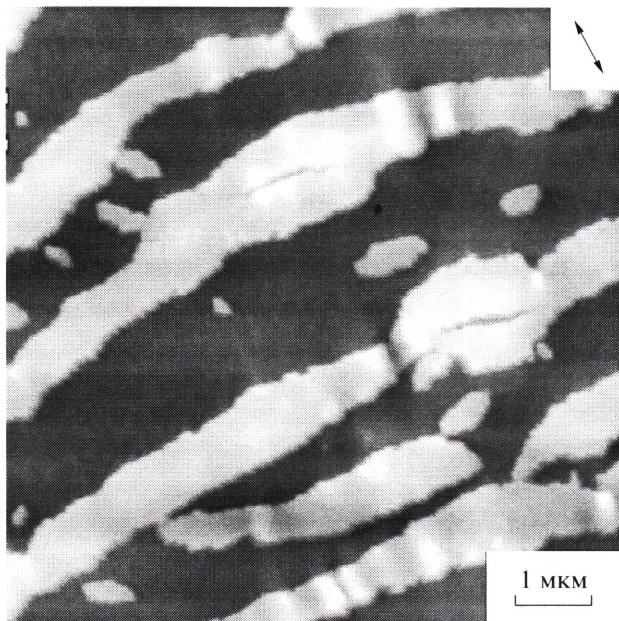


**Рис. 1.** Схематическое изображение распределения напряжений, возникающих во фрагменте покрытия при растяжении подложки.  $X_0$  – размер фрагмента. Стрелками показано направление растяжения.

что и вызывает нерегулярное, случайное разрушение покрытия. Однако после этого начального, случайного разрушения покрытия начинается весьма интересный и уникальный процесс дальнейшего разрушения каждого из возникших фрагментов.

Дело в том, что после начального, случайного распада покрытия на фрагменты процесс растяжения подложки продолжается, и вследствие этого каждый образовавшийся фрагмент остается под нагрузкой. Напряжение в каждом возникшем фрагменте распределено крайне неравномерно. На концах фрагмента напряжение, очевидно, равно нулю. По мере удаления от концов напряжение в каждом фрагменте покрытия растет и достигает своего максимума точно в его центре. Схематическое изображение распределения напряжений, возникающих в отдельных фрагментах покрытия при растяжении подложки, представлено на рис. 1.

При увеличении степени вытяжки полимера, находящегося в каучукоподобном состоянии, напряжение в образце непрерывно возрастает. Следовательно, и напряжение в каждом отдельном фрагменте растет и в конце концов приобретает значение величины прочности покрытия. В первую очередь разрывное напряжение достигается точно в центре фрагмента. Указанные обстоя-



**Рис. 2.** Атомно-силовое изображение фрагмента поверхности пленки ПЭТФ с тонким (10.7 нм) платиновым покрытием, деформированной со скоростью 0.2 мм/мин при 20°С.

тельства приводят к удивительному процессу разрушения покрытия путем деления каждого его фрагмента на две равные части. Такой механизм разрушения покрытия продолжает действовать до тех пор, пока слабая податливая подложка может передавать фрагментам покрытия напряжение, превышающее прочность покрытия. После того как размеры всех фрагментов станут слишком малы, чтобы подложка могла передавать им разрушающее напряжение, процесс деления заканчивается. В силу изложенных причин размеры фрагментов выравниваются, и на поверхности подложки возникает система фрагментов покрытия с весьма узким распределением по размерам. Итак, разрушение покрытия на полимерной подложке, находящейся в каучукоподобном состоянии, осуществляется как случайным образом, так и по механизму деления фрагментов на две части.

Известно, что аморфные полимеры ниже температуры стеклования деформируются неоднородно, и переход в ориентированное состояние происходит путем возникновения и развития шейки или крейзов.

В работе [15] исследована фрагментация покрытия при неоднородном деформировании полимера-подложки (ПЭТФ) ниже его  $T_c$  и, в част-

ности, при вытяжке в адсорбционно-активных жидких средах по механизму классического крейзинга. В этом случае деформация полимера наблюдается в особых локальных зонах, называемых крейзами. Между крейзами остаются участки недеформированного полимера, постепенно перетекающие в крейзы по мере их уширения. Фрагментация покрытия осуществляется на узкой границе крейза с участком блочного недеформированного полимера. При этом образуются длинные тонкие ленты практически одинаковой ширины, ориентированные строго перпендикулярно направлению вытяжки и параллельно друг другу. В качестве механизма фрагментации был предложен механизм отщипывания от края равных по величине фрагментов на границе крейза с недеформированным полимером.

Механизм фрагментации покрытия при неоднородном (путем развития шейки) деформировании полимера, находящегося ниже его  $T_c$ , с этой точки зрения пока не анализировался. Деформация полимера по механизму крейзинга при вытяжке в ААС и деформация полимера на воздухе, сопровождающаяся развитием шейки, имеют много общего. В обоих случаях деформация является крайне неоднородной и сосуществуют участки локально ориентированного и неориентированного полимера. Вследствие этого можно было предполагать, что и в механизме фрагментации покрытий при растяжении полимера-подложки по этим двум видам деформации также будет много общего.

Однако, как было показано в работах [15, 17], картина фрагментации покрытия в шейке и в крейзах наряду со сходством имеет и ряд отличий. Фрагменты покрытия в области шейки не столь однородны по размерам и расположены под некоторым углом по отношению к оси вытяжки полимера-подложки. Кроме того, как видно из микрографии, приведенной на рис. 2, при одноосном растяжении стеклообразного ПЭТФ с платиновым покрытием удается наблюдать фрагменты, в средней части которых начинается их разрушение на две части. Это означает, что вероятность разрушения покрытия по механизму дробления на две части не исключена и для деформации стеклообразного полимера, сопровождающейся развитием шейки.

Поскольку именно в шейке наблюдается переход стеклообразного полимера в ориентированное состояние, прежде всего рассмотрим фрагментацию металлического покрытия в данной области. Зона формирующейся шейки при одновременном растяжении стеклообразного ПЭТФ достаточно узкая, и для того, чтобы расширить указанную область и более наглядно проследить за началом процесса разрушения покрытия, мы воспользовались следующим приемом. Пленки с тонким слоем платины на поверхности сначала деформировали на 15% при 90°C и затем повторно растягивали в перпендикулярном направлении при 20°C. При этом вторичная вытяжка сопровождалась возникновением шейки, и область ее формирования была достаточно протяженной.

Известно, что процесс деформации стеклообразного полимера во многом определяется его дефектностью. Очевидно, что и разрушение покрытия на отдельные фрагменты в первый момент формирования шейки также будет осуществляться случайным образом (по механизму отщипывания) в местах повышенной концентрации напряжения. Однако одновременно в зоне формирующейся шейки происходит резкое уменьшение ширины и толщины полимерной пленки в соответствии с естественной степенью вытяжки полимера, и истинное напряжение растяжения в зоне формирующейся шейки возрастает. Если это напряжение превысит предел прочности покрытия в его центральной части, то произойдет дальнейшее дробление металла, которое будет продолжаться вплоть до полного формирования шейки, когда поперечное сечение образца перестает меняться, и напряжение в процессе дальнейшей вытяжки сохраняется постоянным.

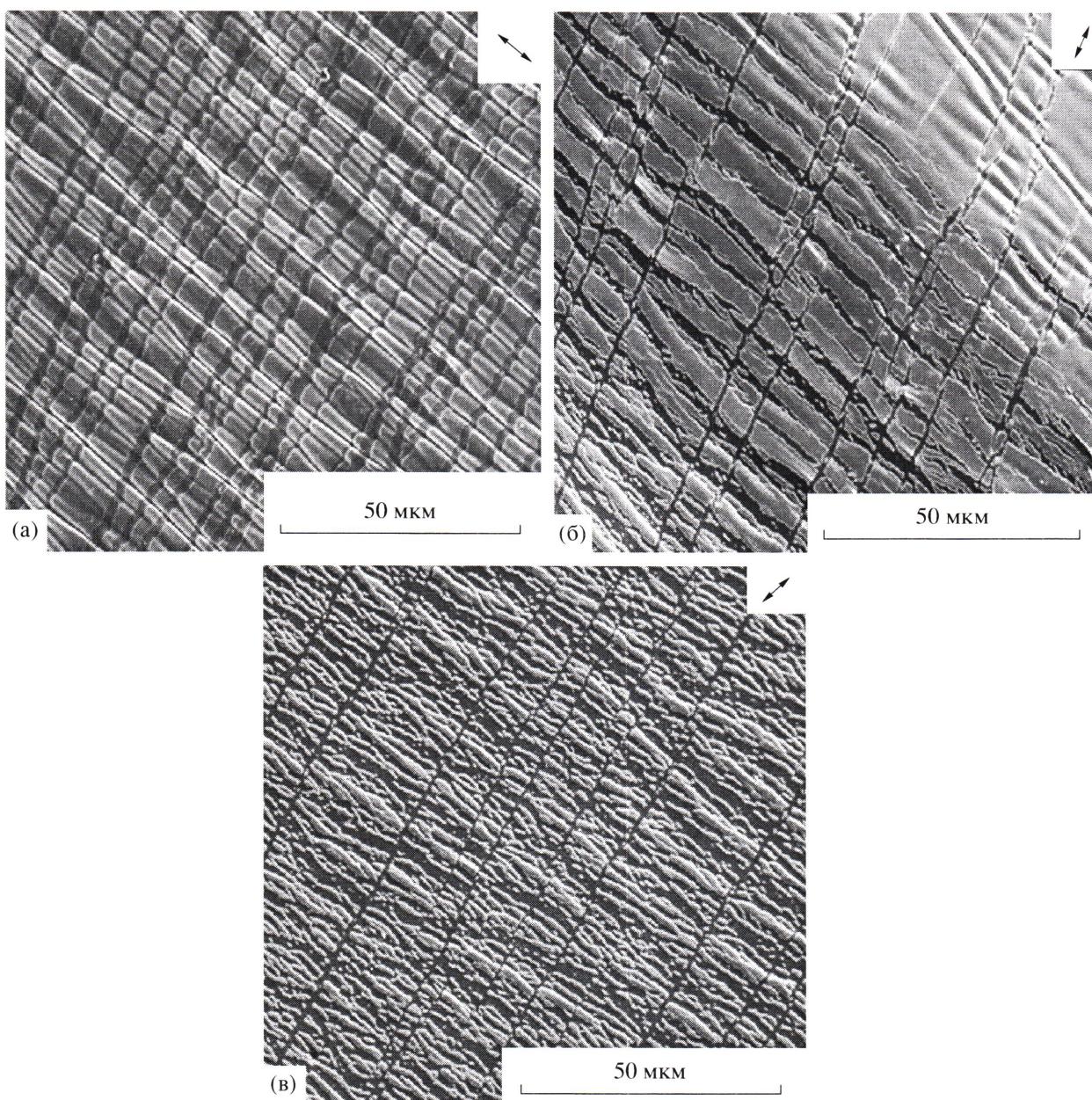
На рис. 3а представлена микрофотография, характеризующая структуру поверхности ПЭТФ с металлическим покрытием, деформированного на 15% при 90°C. Видно, что при столь малой степени вытяжки разрушение покрытия происходит случайным образом вследствие срабатывания дефектов как концентраторов напряжения. В результате этого в покрытии возникают неоднородно расположенные трещины, направленные перпендикулярно оси вытяжки полимера. Кроме того, уже при малых степенях растяжения полимера образуется микрорельеф, ориентированный вдоль оси вытяжки полимера. Подобная картина

фрагментации и рельефообразования покрытия наблюдалась в работах [9–15].

Вторичную вытяжку полимера с покрытием осуществляли в направлении, перпендикулярном первичной вытяжке, при температуре 20°C, в результате чего в образце формируется шейка. Структура поверхности полимера в зоне ее формирования представлена на рис. 3б. На микрофотографии, средняя часть которой характеризует область формирующейся шейки, трещины в покрытии, возникшие при первичном растяжении, сохраняются, но наряду с этим происходит дальнейшее разрушение металла, и направление вторичных трещин перпендикулярно первичным, возникшим при вытяжке при 90°C. Как следует из приведенной микрофотографии, зарождение вторичных трещин в зоне формирующейся шейки также носит случайный характер. В связи с этим покрытие разрушается на фрагменты, ориентированные перпендикулярно направлению вторичной вытяжки, длина которых ограничена первичными трещинами. Данные фрагменты довольно неоднородны по ширине. Однако отчетливо видно, что по мере формирования шейки происходит дальнейшее уменьшение их размеров, поскольку покрытие дробится на множество более мелких фрагментов. Наконец, в области полностью сформированной шейки (рис. 3в) фрагменты металла однороднее по ширине, и их размер не изменяется.

Необходимо отметить, что в работах, в которых проводили анализ механизма разрушения тонкого жесткого покрытия на полимерной подложке или в сходных полимерных системах с наполнителями в виде волокон, как правило, оперировали средними размерами фрагментов разрушения. Анализ распределений этих фрагментов по размерам позволяет получить существенно более полную информацию о процессах разрушения покрытия при деформировании полимерной подложки. Тем не менее, подобный анализ к настоящему времени сделан в единичных работах [18, 19] и подтвержден в основном для случая деформирования ПЭТФ с тонким слоем алюминиевого покрытия.

Чтобы однозначно ответить на вопрос, какой из механизмов фрагментации покрытия является определяющим при вытяжке стеклообразного полимера, деформируемого с образованием шей-



**Рис. 3.** Сканирующие электронные микрофотографии пленки ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 5.4 нм, однородно деформированной на 15% при 90°C (а) и повторно деформированной при 20°C в направлении, перпендикулярном первичной вытяжке, в области формирующейся шейки (б) и в области сформировавшейся шейки (в).

ки, был проведен статистический анализ размеров фрагментов по ширине с построением соответствующих распределений и оценкой их относительной дисперсии.

Ранее [18, 19] показано, что при разрушении покрытия случайным образом наблюдается широкое распределение фрагментов по ширине, и относительная дисперсия распределения близка единице. Именно этот механизм фрагментации

покрытия определен как наиболее вероятный на начальных этапах растяжения ПЭТФ при 90°C, когда полимер находится в каучукоподобном состоянии. В случае разрушения покрытия по механизму деления пополам распределение фрагментов по ширине является узким, и относительная дисперсия составляет ~0.2.

В данной работе проведен анализ распределений фрагментов по ширине для платинового или

золотого покрытия, нанесенного на ПЭТФ-подложку. Деформирование осуществляли при комнатной температуре, т.е. в условиях, когда полимер находится в стеклообразном состоянии. На рис. 4 приведено типичное распределение фрагментов платины по ширине для образца, деформированного при 20°C. Толщина слоя платины составляла 5.4 нм. Как видно, распределение фрагментов по ширине довольно узкое, с ярко выраженным максимумом. Относительная дисперсия распределения – 0.35. Аналогичный вид распределения фрагментов по ширине был получен для пленок ПЭТФ с тонким слоем золота (14 нм), деформированных в тех же условиях. Относительная дисперсия распределения составила 0.27.

Это означает, что при растяжении стеклообразного ПЭТФ фрагментация жесткого покрытия преимущественно осуществляется путем деления каждого случайнным образом возникшего фрагмента на две равные части.

Были построены и проанализированы распределения фрагментов по ширине для пленок стеклообразного ПЭТФ с различной толщиной платинового слоя на поверхности. Оказалось, что независимо от толщины и природы слоя металла (платина или золото) на поверхности полимерной пленки во всех случаях распределение фрагментов по ширине имеет одинаковый вид, и величина его относительной дисперсии составляет 0.31–0.38.

По-видимому, в узкой зоне между неориентированной частью полимера и шейкой, которая распространяется по образцу при его деформировании, происходят процессы, близкие по механизму к тем, что наблюдаются при фрагментации полимера на каучукоподобной подложке. Переходная зона между шейкой и недеформированной частью полимера имеет сложную геометрию. В этом месте деформируемой полимерной пленки наблюдается резкое уменьшение ее толщины. Как следствие, первоначально ровная поверхность пленки достаточно резко изгибается, что приводит к растрескиванию (“отщипыванию”) покрытия с образованием достаточно протяженных и неоднородных по ширине фрагментов. После первичного растрескивания покрытия полимер начинает вытягиваться в узкой переходной зоне. Видимо, при этом и происходит фрагмен-

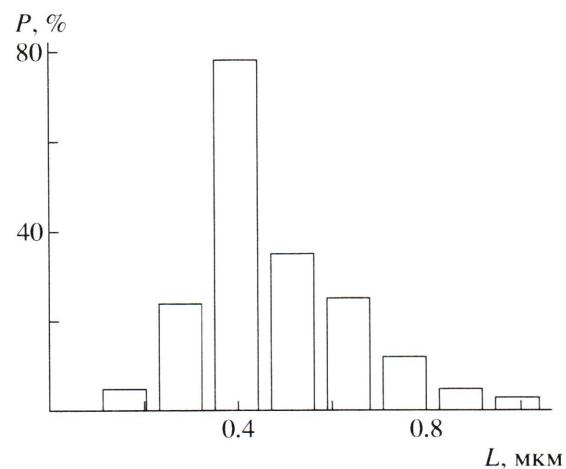


Рис. 4. Распределение фрагментов по ширине для пленки ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 5.4 нм, деформированной со скоростью 0.2 мм/мин при 20°C.  $P$  – вероятность появления фрагментов определенного размера.

ция полимера путем деления на две равные части первичных фрагментов. В результате, возникает узкое распределение фрагментов разрушения покрытия по размерам, характерное для данного вида фрагментации.

Итак, при пластической деформации стеклообразного ПЭТФ с жестким металлическим покрытием разрушение поверхностного слоя наблюдается в зоне формирующейся шейки. Первые трещины разрушения возникают случайнным образом, однако преобладающим является механизм деления фрагментов пополам, именно он, в конечном счете, определяет их ширину. В заключение следует отметить, что сходный механизм фрагментации покрытия был предложен и для случая однородного деформирования ПЭТФ выше его  $T_c$ . Однако распределение фрагментов по ширине для вытяжки стеклообразного ПЭТФ значительно уже и характеризуется меньшей относительной дисперсией, что свидетельствует о более выраженном влиянии механизма дробления фрагментов пополам.

Авторы выражают искреннюю признательность С.Л. Баженову за содержательные дискуссии и ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felts J.T. // J. Plast. Film. Sheet. 1993. V. 9. P. 201.

2. Cairns D.R., Sparacin D.K., Paine D.C., Crawford G.P. // SID International symposium. San Jose, California, USA. 2000. P. 274.
3. Metallized Plastics: Fundamental and Application / Ed. by Mittal R.L. New York: Marcel Dekker, 1998.
4. Leterrier Y., Boogh L., Andersons J., Manson J.-A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 9. P. 1449.
5. Leterrier Y., Andersons J., Pitton Y., Manson J.-A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 9. P. 1463.
6. Leterrier Y., Manson J.-A.E. // Eur. Conf. on Macromolecular Physics, Morphology and Micromechanics. Merseburg, Germany, 1998. P. 293.
7. Deng C.S., Assender H.E., Dinelli F., Kolosov O.V., Briggs G.A.D., Miyamoto T., Tsukahara Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 23. P. 3151.
8. Belyaev V., Chistovskaya L., Konovalov V., Mironov A., Tarasishin A., Trofimov S., Tsoy V., Volynsky A., Yakovenko S. // *J. Society Inform. Display*. 2003. V. 11. № 1. P. 3.
9. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
10. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1267.
11. Волынский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 262.
12. Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. № 1. P. 10.
13. Волынский А.Л., Нечаев В.Н., Кечекян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2211.
14. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 547.
15. Волынский А.Л., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1488.
16. Воронина Е.Е., Яминский И.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 206.
17. Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Больщакова А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1652.
18. Хэ Цзянпин. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
19. Волынский А.Л., Хэ Цзянпин, Баженов С.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 747.

## Mechanism of Fracture of Metallic Coating during Uniaxial Stretching of Substrate Polymer at Temperatures below Its Glass Transition Temperature

L. M. Yarysheva<sup>a</sup>, D. A. Panchuk<sup>a</sup>, S. V. Moiseeva<sup>b</sup>, O. V. Lebedeva<sup>c</sup>,  
A. V. Bol'shakova<sup>a</sup>, A. L. Volynskii<sup>a</sup>, and N. F. Bakeev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

<sup>b</sup>Moscow State Pedagogical University,  
Nesvizhskii per. 3, Moscow, 119882 Russia

<sup>c</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract**—The mechanism of fracture is studied for a thin metallic (platinum, gold) coating deposited onto the surface of glassy poly(ethylene terephthalate) that is subjected to uniaxial stretching. The structure of the surface layer in the deformed polymer and the size distribution of the fragments produced by fracture are analyzed. Fragmentation of the coating is shown to take place in a narrow region between the undeformed polymer and the forming neck. Examination of this region allows one to distinguish two different stages of fracture. At the initial stage, the deposited coating randomly breaks down into fairly large fragments. In the region of main orientational transformation of the polymer (in the zone of the forming neck), the predominant mechanism of fracture in the coating is breaking of large fragments formed at the first stage into two equal parts. This mechanism of fragmentation is shown to be universal and independent of the nature of the metal.